

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Kationen (Gruppe E)
 Bestimmung von 7 Metallen
 (Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel, Cobalt) mittels Voltammetrie (E 16)

DIN
38 406
 Teil 16

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group E); determination of 7 metals (zinc, cadmium, lead, copper, thallium, nickel, cobalt) by voltammetry (E 16)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; cations (groupe E); dosage de 7 métaux (zinc, cadmium, plomb, cuivre, thallium, nickel, cobalt) avec voltammétrie (E 16)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist geeignet für die Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel und Cobalt in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser sowie in Niederschlägen in den folgenden Massenkonzentrationen:

Zn: 1 µg/l bis 50 mg/l
 Cd: 0,1 µg/l bis 50 mg/l
 Pb: 0,1 µg/l bis 50 mg/l
 Cu: 1 µg/l bis 50 mg/l
 Tl: 0,1 µg/l bis 50 mg/l
 Ni: 0,1 µg/l bis 10 µg/l
 Co: 0,1 µg/l bis 10 µg/l

Wasserproben mit höheren Metallkonzentrationen müssen entsprechend verdünnt werden. Bei Massenkonzentrationen im unteren Anwendungsbereich müssen besondere Vorkehrungen bei der Probenahme und Probenvorbereitung sowie bei der Durchführung der Analyse getroffen werden, um eine Kontamination der Wasserprobe zu vermeiden und somit sicherzustellen, daß die Blindwerte im Vergleich zu den zu bestimmenden Metallgehalten entsprechend niedrig sind [1].

Es können sowohl die gelösten als auch die ungelösten Anteile an den oben genannten Metallen bestimmt und somit auch die Gesamtkonzentration ermittelt werden.

Anmerkung: Bei Analysen von Wasserproben mit geringen Massenkonzentrationen an Metallen (unterer Anwendungsbereich) sind die Arbeitstechniken der Ultraspurenanalyse zu beachten [1]. Es sollte ein Reinraum-Arbeitsplatz (clean bench) benutzt werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, gestattet.

2 Begriffe

2.1 Polarographie

Aufnahme von Strom-Spannungskurven an Arbeitselektroden, deren Oberflächen sich periodisch erneuern.

2.2 Voltammetrie

Aufnahme von Strom-Spannungskurven an Arbeitselektroden mit konstanter Oberfläche.

2.3 Inverse Voltammetrie

Aufnahme von Strom-Spannungskurven an Arbeitselektroden mit konstanter Oberfläche nach vorangegangener Anreicherungsselektrolyse.

2.4 Adsorptionsvoltammetrie

Aufnahme von Strom-Spannungskurven an Arbeitselektroden nach vorangegangener Anreicherungsselektrolyse.

2.5 Arbeitselektrode

Stromdurchflossene Elektrode, an der der analytisch interessierende Prozeß abläuft, z. B.:

- Quecksilber-Tropfelektrode (dropping mercury electrode, DME)
- statische Quecksilber-Tropfelektrode (static mercury drop electrode, SMDE)
- hängende Quecksilber-Tropfelektrode (hanging mercury drop electrode, HMDE).

2.6 Gegenelektrode

Zweite stromdurchflossene Elektrode (Gegenelektrode der Arbeitselektrode).

2.7 Bezugselektrode

Elektrode mit konstanter und definierter Spannung. Alle Spannungsangaben in der Polarographie und Voltammetrie beziehen sich auf die Spannung der Arbeitselektrode, gemessen gegen die Spannung der Bezugselektrode.

2.8 Differentielle Pulsmeßtechnik

Meßtechnik, bei der einer Gleichspannung, die sich als Funktion der Zeit stetig ändert, Rechteckimpulse überlagert werden. Das Meßsignal ergibt sich aus der Differenz der Strommessung am Ende und vor Beginn jedes Rechteckimpulses. Es wird in Abhängigkeit von der Gleichspannung aufgezeichnet (Strom-Spannungskurve).

Anmerkung: Diese Meßtechnik ist für alle Arten der Polarographie und Voltammetrie anwendbar. Die Verfahren werden dann als differentielle Puls-polarographie, differentielle Pulsinversvoltammetrie usw. bezeichnet.

3 Grundlage des Verfahrens

Bei den in den Abschnitten 9.1 und 9.2 beschriebenen polarographischen Verfahren werden die zu bestimmenden Metallionen an einer Quecksilber-Tropf-elektrode (DME oder SMDE) reduziert. Die Reduktionsströme sind proportional den Konzentrationen an Metallionen in der Lösung.

Bei den in den Abschnitten 9.1 und 9.2 beschriebenen inversvoltammetrischen Verfahren werden die zu bestimmenden Metallionen zuerst an einer hängenden Quecksilber-Tropfenelektrode (HMDE) reduziert und als Amalgam angereichert. Anschließend wird das abgeschiedene Metall durch anodische Oxidation wieder in Lösung gebracht. Die Oxidationsströme sind unter konstanten Anreicherungsbedingungen proportional den Konzentrationen an Metallionen in der Lösung.

Bei den in Abschnitt 9.3 beschriebenen adsorptionsvoltammetrischen Verfahren werden die zu bestimmenden Metallionen zuerst als Komplex durch Adsorption an einer hängenden Quecksilber-Tropfenelektrode (HMDE) angereichert. Anschließend werden die adsorbierten, komplex gebundenen Metallionen reduziert. Die Reduktionsströme sind unter konstanten Anreicherungsbedingungen proportional den Konzentrationen an Metallionen in der Lösung.

Zink, Cadmium, Blei und Kupfer werden simultan je nach Konzentration entweder polarographisch oder inversvoltammetrisch nach dem Standardadditionsverfahren bestimmt. Bei Anwesenheit von Thallium wird die Bestimmung des Bleis gestört, da sich die Meßsignale überlagern. Das Meßsignal von Blei muß dann aus der Differenz des Meßsignals von Blei/Thallium und des Meßsignals von Thallium (siehe unten) bestimmt werden.

Thallium läßt sich nach Zugabe von Ethylendinitrilotetraessigsäure ohne Störung durch Blei nach dem Standardadditionsverfahren bestimmen.

Nickel und Cobalt werden als 2,3-Butandiondioxim-Komplexe adsorptionsvoltammetrisch nach dem Standardadditionsverfahren bestimmt.

Die bei der Bestimmung von Cobalt auftretende Störung durch Zink kann durch Zugabe von Iminodiessigsäure beseitigt werden.

4 Störungen

Die zu bestimmenden Metallionen können an Gefäßwänden adsorbiert werden [1]. Bei Konzentrationen im unteren Anwendungsbereich sollten die Gefäße mit Probenwasser vorgespült werden. Mit den Gefäßen für die verdünnten Standardlösungen ist entsprechend zu verfahren.

Nach dem Ansäuern können in manchen Wasserproben Huminsäuren ausfallen. Diese Wasserproben sollten möglichst bald nach dem Ansäuern verarbeitet werden, um eine Mitfällung der Metallionen auszuschließen.

Organische Substanzen in der Wasserprobe können zu schlecht auswertbaren Strom-Spannungskurven und falschen Analyseergebnissen führen. Sie können nach Zugabe von Dihydrogenperoxid durch UV-Bestrahlung zerstört werden.

Sauerstoff stört alle Bestimmungen, da er in den angewandten Spannungsbereichen reduziert wird. Er muß deshalb mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff, verdrängt werden.

Blei und Thallium geben in nicht komplexierenden Lösungen einander überlagernde Meßsignale. Ist der Thalliumanteil im Vergleich zu dem des Bleis vernachlässigbar klein (unter 10 %), so kann auf eine Korrektur des Wertes für Blei verzichtet werden. Soll Thallium neben Blei bestimmt werden, so ist das Verfahren nach Abschnitt 9.2 anzuwenden.

Zink stört die Bestimmung des Cobalts, da sich die Meßsignale dieser Elemente bei pH = 9,5 überlagern. Die Störung wird durch Komplexbildung des Zinks mit Iminodiessigsäure behoben.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel und Cobalt mittels Voltammetrie (E 16):

Verfahren DIN 38 406 – E 16

6 Geräte

Die verwendeten Glas- und Kunststoffgeräte müssen vor Gebrauch mit warmer, verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure ¹⁾ gereinigt und anschließend mit Wasser (nach Abschnitt 7) gespült werden.

Bei den in Abschnitt 1 aufgeführten Massenkonzentrationen können Gefäße aus Borosilicatglas 3.3 (siehe DIN ISO 3585) oder aus geeigneten Kunststoffen verwendet werden.

- Polarographische Meßeinrichtung mit geeigneten Elektroden
- Inertgas, z. B. Stickstoff, Volumenanteil mindestens 99,99 %
- Hg-Hochdruckstrahler mit einer Leistungsaufnahme von mindestens 500 W und einem durchschnittlichen Strahlenfluß von mindestens 150 W zwischen Wellenlängen von 200 nm und 600 nm
- Filtriervorrichtung mit Membranfilter (Zellulose-Acetat, Porenweite 0,45 µm). Gegebenenfalls die Filter vor Gebrauch mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure reinigen und mit Wasser (nach Abschnitt 7) spülen.
- Niedertemperatur-Veraschungsanlage
- pH-Meßgerät mit Elektrode
- Kieselglasschale
- Kjeldahlkolben, Inhalt 100 ml, aus Kieselglas
- Meßkolben, Nennvolumen 25, 100, 500 und 1000 ml, z. B. Kolben DIN 12 664 – MSA 25
- Vollpipette, Nennvolumen 10 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 10

¹⁾ Es dürfen Säuren „zur Analyse“ verwendet werden.

- Kolbenhubpipetten mit Kunststoffspitzen, Nennvolumen 20, 50, 100, 250, 500 und 1000 μl .

Die Richtigkeit der Volumenmessung ist zu überprüfen. Mit Metallverbindungen gefärbte Kunststoffspitzen sind nicht zu verwenden.

7 Chemikalien

Als Chemikalien sind solche des höchsten Reinheitsgrades, mindestens jedoch solche „zur Analyse“, als Wasser ist bidestilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades zu verwenden.

Der Gehalt der Chemikalien und des Wassers an den zu bestimmenden Metallen soll im Vergleich zu der jeweils zu bestimmenden Metallkonzentration in der Wasserprobe vernachlässigbar klein sein.

7.1 Salpetersäure, HNO_3 , $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$

7.2 Salzsäure, HCl , $\rho = 1,12 \text{ g/ml}$

7.3 Schwefelsäure, H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$

7.4 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$

7.5 Dihydrogenperoxid, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$

7.6 Kaliumchlorid-Natriumacetat-Lösung, $c(\text{KCl}) = 1,5 \text{ mol/l}$ und $c(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}) = 0,5 \text{ mol/l}$

- 55,9 g Kaliumchlorid, KCl , und 20,5 g Natriumacetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$, in einem Meßkolben, Nennvolumen 500 ml, in Wasser lösen; die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist mehrere Monate haltbar. Die Lösung ist auch in höchster Reinheit im Handel erhältlich.

7.7 Ammoniumchlorid-Ammoniak-Lösung, $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1 \text{ mol/l}$ und $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/l}$

- 26,8 g Ammoniumchlorid, NH_4Cl , und 75 ml Ammoniak-Lösung, NH_3 ($\rho = 0,91 \text{ g/ml}$), in einem Meßkolben, Nennvolumen 500 ml, in Wasser lösen; die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist mehrere Monate haltbar. Die Lösung ist auch in höchster Reinheit im Handel erhältlich.

7.8 Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) Dinatriumsalz-Lösung, $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ mol/l}$

- 1,9 g Ethylendinitrilotetraessigsäure Dinatriumsalz-Dihydrat, in einem Meßkolben, Nennvolumen 25 ml, in Wasser lösen; die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist mehrere Wochen haltbar.